

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

12. 4. 2004

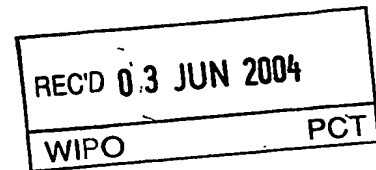
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 4月18日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-114913  
[ST. 10/C]: [JP2003-114913]

出 願 人  
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

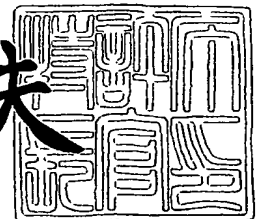


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5048

【提出日】 平成15年 4月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J 9/00  
C09J163/00  
C09J179/08

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 5

    【氏名】 田中 滋

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3

    【氏名】 下大迫 寛司

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市仰木の里 4 - 7 - 1 5

    【氏名】 伊藤 卓

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2

    【氏名】 村上 睦明

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080034

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 原 謙三

    【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117952

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなる積層体、回路基板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のポリイミド樹脂を含む (A) ポリイミド樹脂成分と、少なくとも 1 種のフェノール樹脂を含む (B) フェノール樹脂成分と、少なくとも 1 種のエポキシ樹脂を含む (C) エポキシ樹脂成分とを、少なくとも含んでなり、

上記 (B) フェノール樹脂成分と (C) エポキシ樹脂成分との合計質量に対する上記 (A) ポリイミド樹脂成分の質量で表される質量混合比 (A) / [(B) + (C)] は、0.4 以上 2.0 以下の範囲内であることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

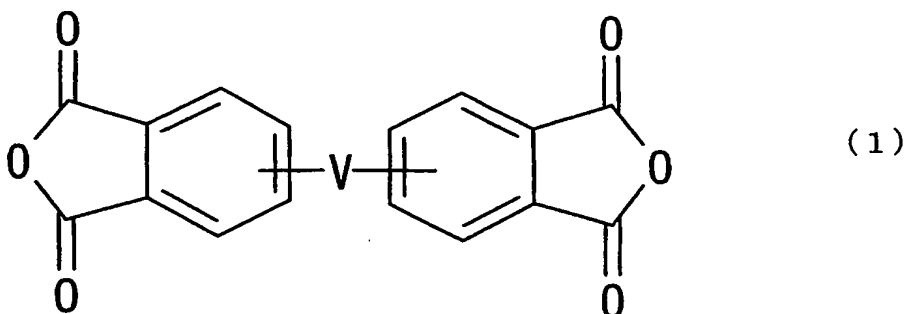
【請求項 2】

上記 (C) エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数に対する、上記 (B) フェノール樹脂成分に含まれるフェノール樹脂の水酸基のモル数で表されるモル混合比 (B) / (C) は、0.4 以上 1.2 以下の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

上記 (A) ポリイミド樹脂成分に含まれる少なくとも 1 種のポリイミド樹脂は、一般式 (1)

【化 1】



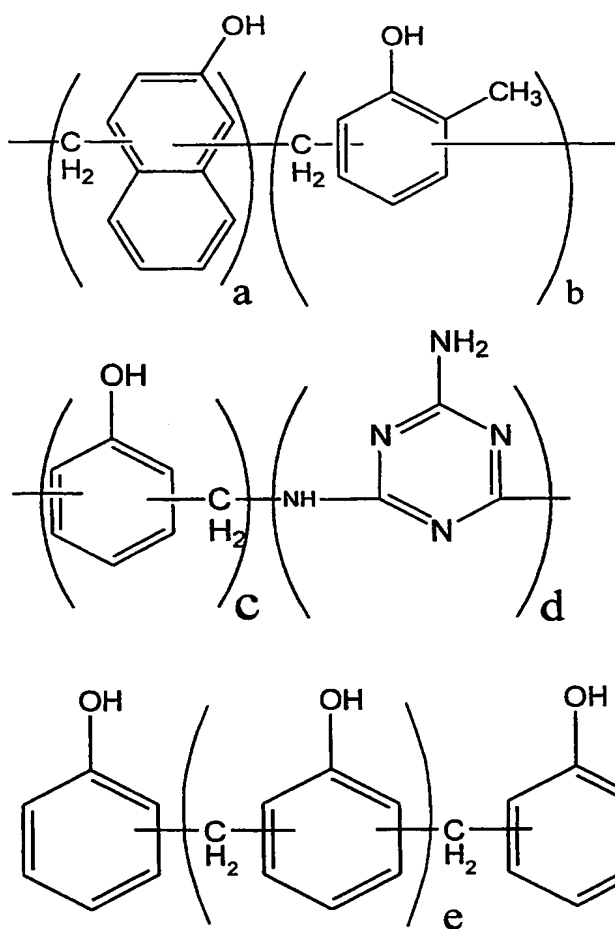
(式中、V は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-T-O-$ 、及び、 $-COO-T-OCO-$  からなる群より選択される 2 価基であり、T は 2 価の有機基を表す) で表される構造を有する酸二無水物を少なくとも 1 種含んでなる酸二無水物成分と、少

なくとも 1 種のジアミンを含んでなるジアミン成分とを反応させて得られるものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

上記 (B) フェノール樹脂成分は、

【化 2】

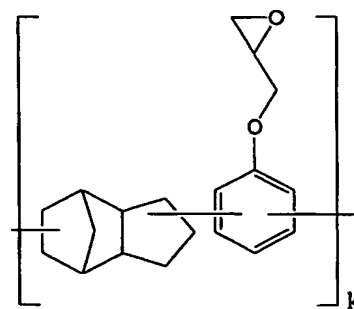
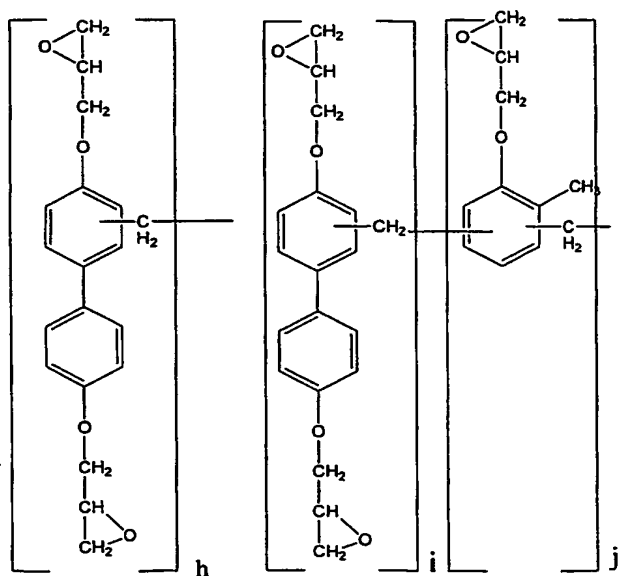
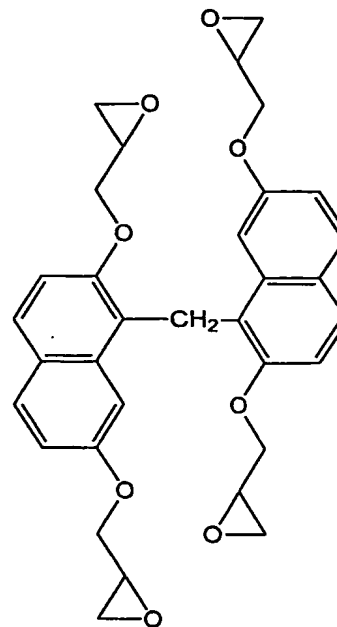
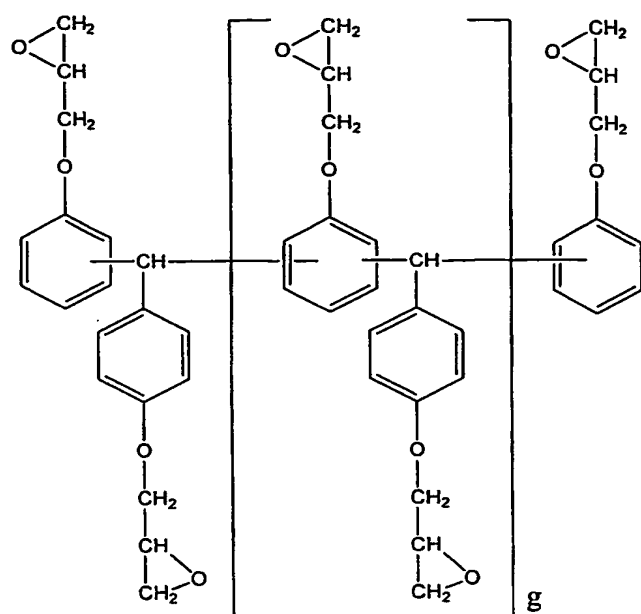


(式中、a, b, c, d, e は、1 以上 10 以下の整数を表す) で表される構造を有する化合物群より選択される少なくとも 1 種のフェノール樹脂を含んでいることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記 (C) エポキシ樹脂成分は、

## 【化 3】



(式中、g, h, i, j, kは、1以上10以下の整数を表す) で表される構造を有する化合物群より選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含んでいることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項1ないし5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物によって形成さ

れた樹脂層を少なくとも 1 層含んでなることを特徴とする積層体。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物を有していることを特徴とする回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フレキシブルプリント配線板やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造等に用いられる、熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなる積層体、回路基板に関するものであり、より詳細には、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂を含んでなる熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなる積層体、回路基板に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子機器における情報処理能力の向上を図るために、近年、電子機器に用いられる配線基板上の回路を伝達する電気信号の高周波化が進められている。そのため、電気信号が高周波化された場合にも、配線（回路）基板の電氣的信頼性を保ち、回路での電気信号の伝達速度の低下や電気信号の損失を抑制することが望まれる。

【0 0 0 3】

ところで、上記回路基板上には、通常、該配線基板や回路を保護するための保護膜や、多層構造の配線基板における各層間の絶縁性を確保するための層間絶縁膜等の絶縁層が形成される。上記保護膜や層間絶縁膜等の絶縁層は、配線基板上に設けられるため、絶縁性に加えて、配線基板に接着するための接着性も求められている。特に、フレキシブルプリント配線板（FPC）やビルドアップ回路基板等を積層して、多層構造の配線基板を製造する場合には、上記層間絶縁膜によって基板同士が接着されて固定される。そのため、層間絶縁膜には、基板等に対する優れた接着力が求められることになる。従って、上記保護膜や層間絶縁膜等の絶縁層は、接着性を有する接着材料を用いて形成される。

## 【0004】

それゆえ、上記のように、電気信号の高周波化によって電子機器の情報処理能力を向上するためには、接着材料を用いて絶縁層を形成した場合にも、GHz（ギガヘルツ）帯域にて、配線基板の高い信頼性を得ることができるものであり、さらに、電気信号の伝達に悪影響を及ぼさないものであることが望ましい。

## 【0005】

従来、配線基板に用いられる接着材料としては、例えば、エポキシ系接着材料や熱可塑性ポリイミド系接着材料が用いられている。上記エポキシ系接着材料は、被着体同士の低温・低圧条件下での貼り合わせが可能である等の加工性に優れ、被着体との接着性にも優れている。また、上記熱可塑性ポリイミド系接着材料は、熱膨張が小さく、熱分解温度が高い等の耐熱性に優れている。

## 【0006】

さらに、特許文献1には、所定の範囲内のガラス転移温度を有するポリイミド樹脂と、エポキシ化合物と、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物とを混合してなるフィルム接着剤を用いることにより、低温短時間での被着体同士の接着を可能とするとともに、高温時の耐熱信頼性が得られることが記載されている。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開平8-27430号公報（公開日：平成8（1996）年1月30日）

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記エポキシ系接着材料が硬化してなるエポキシ系樹脂は、GHz帯域における誘電率が4以上であり、誘電正接が0.02以上であるため、良好な誘電特性が得られないという問題がある。

## 【0009】

これに対し、上記熱可塑性ポリイミド系接着材料が硬化してなるポリイミド系樹脂は、GHz帯域における誘電率が3.5以下であり、誘電正接が0.02以下であるため、誘電特性には優れている。その一方で、熱可塑性ポリイミド系接



着材料を用いて被着体同士を接着させるためには、高温・高圧条件下にて被着体同士を貼り合わせる必要があり、加工性に問題がある。

#### 【0010】

また、特許文献1に記載のフィルム接着剤は、低温短時間での加工が可能であり、高温時の耐熱信頼性には優れているが、誘電特性については記載されていない。特許文献1に記載のフィルム接着剤に含まれるエポキシ化合物は、フィルム接着剤の軟化温度を下げて低温加工性を向上させる一方、該エポキシ化合物を多量に含有すると、誘電率や誘電正接が高くなり、誘電特性を悪化させる原因になるという問題がある。

#### 【0011】

それゆえ、電気信号の高周波化によって電子機器の情報処理能力を向上するためには、接着性や加工性、耐熱性に優れ、GHz帯域においても、低誘電率かつ低誘電正接を示す誘電特性に優れた絶縁層を形成し得る接着材料の開発が期待される。

#### 【0012】

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、フレキシブルプリント配線板やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造等に好適に用いることができる、接着性、加工性、耐熱性に優れ、さらに、GHz帯域での誘電特性に優れた、熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなる積層体、回路基板を提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、ポリイミド樹脂とフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを必須成分とし、ポリイミド樹脂に対して、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂を所定の比率にて混合してなる熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、回路を埋め込むために必要な流動性、回路基板等の被着体に対する接着性、低温での接着を可能とする加工性や取扱性、熱膨張や熱分解に関する耐熱性に優れているとともに、熱硬化性樹脂組成物が硬化して得られる硬化樹脂のGHz帯域における誘電率及び誘電正接が低く、誘電特性にも優れた熱硬

化性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0014】

すなわち、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記課題を解決するために、少なくとも1種のポリイミド樹脂を含む(A)ポリイミド樹脂成分と、少なくとも1種のフェノール樹脂を含む(B)フェノール樹脂成分と、少なくとも1種のエポキシ樹脂を含む(C)エポキシ樹脂成分とを、少なくとも含んでなり、上記(B)フェノール樹脂成分と(C)エポキシ樹脂成分との合計質量に対する上記(A)ポリイミド樹脂成分の質量で表される質量混合比(A) / [(B) + (C)] は、0.4以上2.0以下の範囲内であることを特徴としている。

#### 【0015】

また、上記(C)エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数に対する、上記(B)フェノール樹脂成分に含まれるフェノール樹脂の水酸基のモル数で表されるモル混合比(B) / (C) は、0.4以上1.2以下の範囲内であることが好ましい。

#### 【0016】

上記の構成によれば、上記熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂は、GHz帯域においても、低い誘電率及び低い誘電正接を示すので、優れた誘電特性を得ることができる。具体的には、上記熱硬化性樹脂組成物を150℃～250℃の温度条件下で1時間～5時間加熱することによって得られる硬化樹脂の、1GHz～10GHzの周波数帯域における誘電率を3.3以下とし、また誘電正接を0.020以下とすることができる。GHz帯域における誘電率が3.3以下であり、誘電正接が0.020以下であれば、本発明の熱硬化性樹脂組成物を、回路基板の保護材料や層間絶縁材料として用いた場合にも、回路基板の電気的信頼性を確保し、回路基板上の回路の信号伝達速度の低下や信号の損失を抑制することができる。

#### 【0017】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、回路を埋め込むために必要な流動性、熱膨張係数が小さく、熱分解温度が高い等の耐熱性、該熱硬化性樹脂組成物と導体や回路基板等の被着体との接着性や、該熱硬化性樹脂組成物と導体や回路基板

との貼り合わせ時の加工性等にも優れている。それゆえ、フレキシブルプリント配線板やビルドアップ回路基板等の回路基板の製造等に好適に用いることができる。

# 【0018】

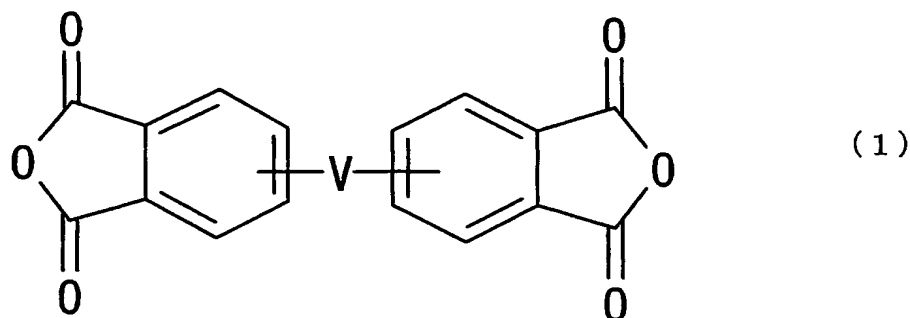
このように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記の諸特性をバランスよく備えているため、回路基板の製造等に好適に用いることができるとともに、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて得られる回路基板に対しても、良好な諸特性を付与することができる。

# 【0019】

なお、上記 (A) ポリイミド樹脂成分に含まれる少なくとも 1 種のポリイミド樹脂は、一般式 (1)

# 【0020】

## 【化 4】



# 【0021】

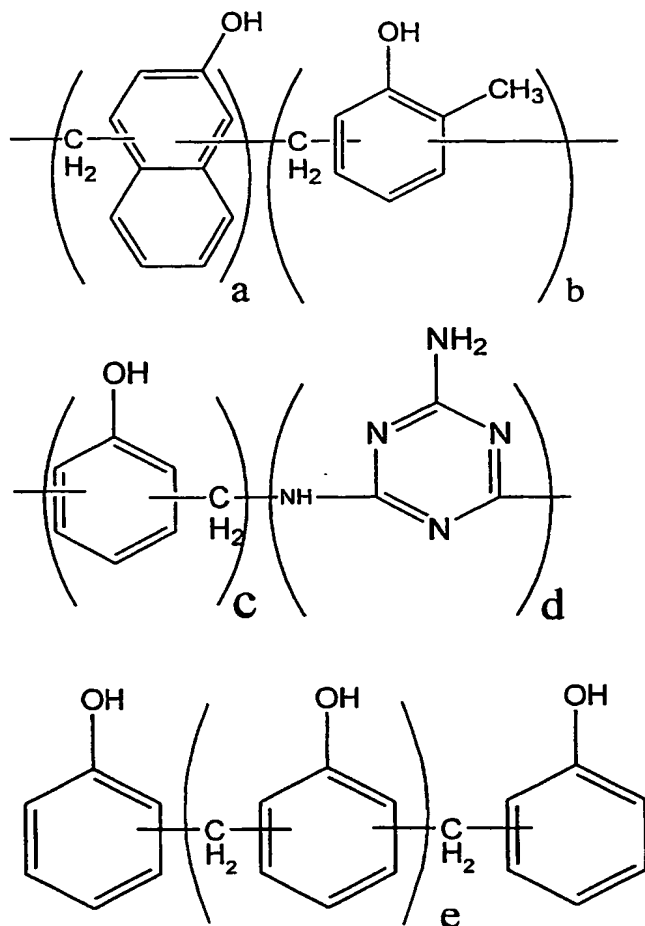
(式中、Vは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-T-O-$ 、及び、 $-COO-T-OCO-$ からなる群より選択される 2 価基であり、Tは 2 価の有機基を表す) で表される構造を有する酸二無水物を少なくとも 1 種含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも 1 種のジアミンを含んでなるジアミン成分とを反応させて得られるものであることが好ましい。

# 【0022】

また、上記 (B) フェノール樹脂成分は、

# 【0023】

## 【化5】



## 【0024】

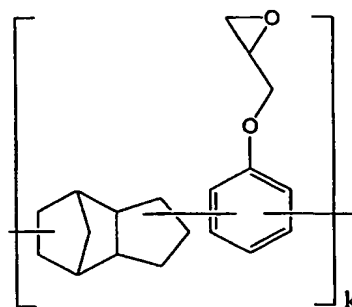
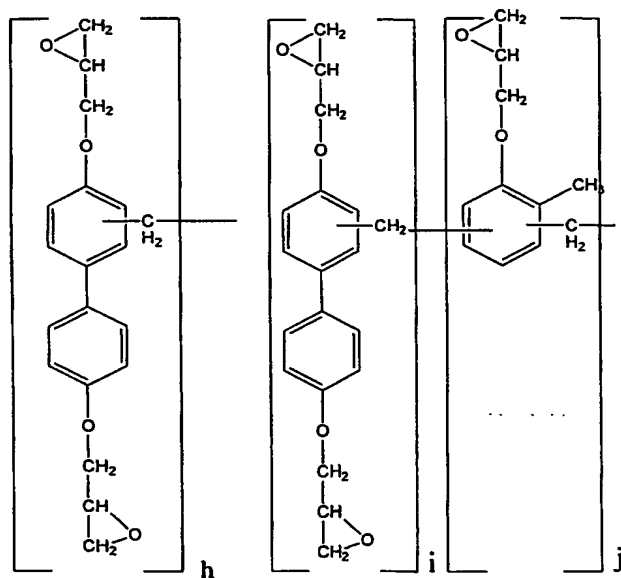
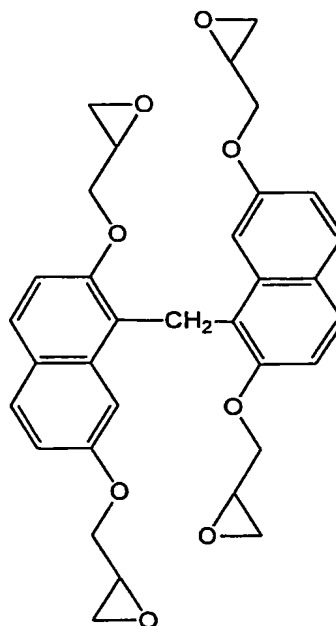
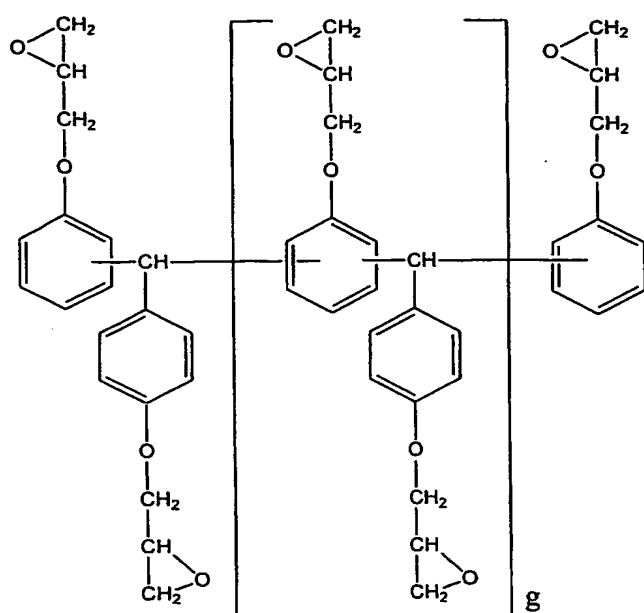
(式中、a, b, c, d, eは、1以上10以下の整数を表す) で表される構造を有する化合物群より選択される少なくとも1種のフェノール樹脂を含んでいることが好ましい。

## 【0025】

また、上記(C) エポキシ樹脂成分は、

## 【0026】

【化 6】



【0027】

(式中、g, h, i, j, kは、1以上10以下の整数を表す) で表される構造を有する化合物群より選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂を含んでいることが好ましい。

【0028】

これにより、熱硬化性樹脂組成物、あるいは、該熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂に対して、優れた誘電特性、流動性、耐熱性、接着性、加工性等の諸特性をバランスよく付与することができる。

#### 【0029】

また、本発明の積層体は、上記課題を解決するために、上記の熱硬化性樹脂組成物によって形成された樹脂層を少なくとも1層含んでなることを特徴としている。

#### 【0030】

また、本発明の回路基板は、上記課題を解決するために、上記の熱硬化性樹脂組成物を有していることを特徴としている。

#### 【0031】

上記の積層体及び回路基板は、上記の熱硬化性樹脂組成物を含んでなっている。そのため、該積層体及び回路基板の、熱硬化性樹脂組成物によって形成される樹脂層に対して、誘電特性、流動性、耐熱性、接着性、加工性等の諸特性をバランスよく付与することができる。これにより、上記積層体及び回路基板を好適に製造することが可能になる。特に、積層体及び回路基板が回路等を有している場合、各回路の電氣的信頼性を確保し、各回路における信号伝達速度の低下や信号の損失を抑制することができる。

#### 【0032】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0033】

本発明にかかる熱硬化性樹脂組成物は、フレキシブルプリント配線板やビルドアップ回路基板等の回路基板に使用され、該回路基板や回路基板上のパターン化された回路を保護する保護材料、あるいは、多層の回路基板にて各層間の絶縁性を確保するための層間絶縁材料として用いられる。

#### 【0034】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも1種のポリイミド樹脂を含む（A

）ポリイミド樹脂成分と、少なくとも１種のフェノール樹脂を含む（Ｂ）フェノール樹脂成分と、少なくとも１種のエポキシ樹脂を含む（Ｃ）エポキシ樹脂成分とを必須成分としている。上記熱硬化性樹脂組成物の上記各成分の混合比率は、（Ｂ）フェノール樹脂成分と（Ｃ）エポキシ樹脂成分との合計質量に対する上記（Ａ）ポリイミド樹脂成分の質量で表される質量混合比  $(A) / [(B) + (C)]$  にて、下限値が 0.4 以上であることが好ましく、0.5 以上であることがより好ましい。また、上記質量混合比  $(A) / [(B) + (C)]$  の上限値は、2.0 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。

#### 【0035】

上記質量混合比が 0.4 未満となる、すなわち、上記熱硬化性樹脂組成物に含まれる（Ｂ）フェノール樹脂成分と（Ｃ）エポキシ樹脂成分との含有量が、（Ａ）ポリイミド樹脂成分の含有量に比べて相対的に大きくなると、硬化前の樹脂シートの流動性が高くなって、複素粘度の最低粘度が低下する。また、硬化後の樹脂シートの高温時における弾性率や線膨張係数等で表される耐熱性は高くなるが、GHz（ギガヘルツ）帯域において、低い誘電率及び低い誘電正接（以下、優れた誘電特性と記載する）を実現することが困難となる。

#### 【0036】

これに対し、上記質量混合比が 2.0 を超える、すなわち、上記熱硬化性樹脂組成物に含まれる（Ａ）ポリイミド樹脂成分の含有量が、（Ｂ）フェノール樹脂成分と（Ｃ）エポキシ樹脂成分との含有量に比べて相対的に大きくなると、GHz 帯域にて上記硬化樹脂の優れた誘電特性を得ることができるが、熱硬化性樹脂組成物と導体や回路基板との接着性や、熱硬化性樹脂組成物と導体や回路基板との貼り合わせ時の加工性が損なわれることになる。

#### 【0037】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を上記の質量混合比とすることによって、該熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂は、GHz 帯域においても優れた誘電特性を示す。すなわち、上記熱硬化性樹脂組成物を 150℃～250℃の温度条件下で 1 時間～5 時間加熱することによって得られる硬化樹脂の誘電特性は、周波数 1GHz～10GHz にて、誘電率が 3.3 以下であり、また誘電正接が 0.

0.20 以下となる。誘電率及び誘電正接が上記の範囲内であれば、本発明の熱硬化性樹脂組成物を、回路基板の保護材料や層間絶縁材料として用いた場合にも、回路基板の電氣的絶縁性を確保し、回路基板上の回路の信号伝達速度の低下や信号の損失を抑制することができるので、信頼性の高い回路基板を提供することが可能になる。

#### 【0038】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、上記 (C) エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ樹脂のエポキシ基のモル数に対する、上記 (B) フェノール樹脂成分に含まれるフェノール樹脂の水酸基のモル数で表されるモル混合比 (B) / (C) は、下限値が 0.4 以上であることが好ましく、0.7 以上であることがより好ましい。また、モル混合比 (B) / (C) の上限値は、1.2 以下であることが好ましく、1.1 以下であることがより好ましい。

#### 【0039】

上記モル混合比 (B) / (C) が 0.4 未満あるいは 1.2 を超えると、熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂の誘電特性に悪影響を与えることになる。また、熱硬化性樹脂組成物のガラス転移温度や熱膨張係数、高温時における弾性率が低下し、耐熱性も損なわれる。

#### 【0040】

なお、エポキシ基及び水酸基のそれぞれのモル数は、エポキシ価及び水酸基価から算出すればよい。

#### 【0041】

上記のように、熱硬化性樹脂組成物中の、(A) ポリイミド樹脂、(B) フェノール樹脂、(C) エポキシ樹脂の配合比率を特定範囲内とすることにより、回路を埋め込むために必要な流動性、回路基板や導体等の被着体に対する接着性、低温での接着を可能とする加工性や取扱性、熱膨張や熱分解に関する耐熱性、ブレッシャークッカーによる耐湿性テスト (PCT) 耐性、半田耐熱性、絶縁性、熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂の誘電特性等の諸特性の優れたバランスを備えた熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0042】



以下、上記熱硬化性樹脂組成物に含まれる、(A) ポリイミド樹脂成分、(B) フェノール樹脂成分、(C) エポキシ樹脂成分、(D) その他の成分について、詳細に説明する。

#### 【0043】

##### (A) ポリイミド樹脂成分

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも1種のポリイミド樹脂を含む(A) ポリイミド樹脂成分を含有することにより、熱硬化性樹脂組成物に耐熱性を付与し、さらに、該熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂に対して、耐屈曲性、優れた機械特性、耐薬品性を付与するとともに、GHz帯域における誘電率及び誘電正接の低い、優れた誘電特性を付与することができる。

#### 【0044】

ポリイミド樹脂としては、特に限定されるものではないが、有機溶媒に溶解する可溶性ポリイミド樹脂であることが好ましい。ここで、可溶性ポリイミド樹脂とは、15℃～100℃の温度範囲にて、有機溶媒に1重量%以上溶解するポリイミド樹脂をいう。

#### 【0045】

なお、上記有機溶媒としては、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒等から選ばれる少なくとも1種の溶媒を挙げることができる。

#### 【0046】

上記可溶性ポリイミド樹脂を用いれば、本発明の熱硬化性樹脂組成物の熱硬化に際して、高温・長時間での処理を必要とせず、後述する(C) エポキシ樹脂成分を効率よく硬化させることができる。従って、ポリイミド樹脂として可溶性ポリイミド樹脂を用いることは、加工性の点から好ましい。

#### 【0047】

上記ポリイミド樹脂は、従来公知の方法で製造することができるが、例えば、

ポリイミド樹脂の前駆体物質であるポリアミド酸を、化学的あるいは熱的にイミド化することによって得ることができる。

#### 【0048】

以下、上記ポリイミド樹脂の製造方法を説明するために、ポリアミド酸の合成方法、およびポリアミド酸を脱水閉環してイミド化を行い、ポリイミド樹脂を得る方法について詳細に説明する。

#### 【0049】

##### ＜ポリアミド酸の製造方法＞

上記ポリアミド酸は、少なくとも1種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジアミンを含んでなるジアミン成分とを有機溶媒中で、上記酸二無水物とジアミンとが、実質的に等モルとなるようにして、反応させれば得ることができる。あるいは、2種以上の酸二無水物成分および2種以上のジアミン成分を用いる場合、複数のジアミン成分全量のモル比と複数の酸二無水物成分全量のモル比とを、実質的に等モルとなるように調整しておけば、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることもできる。

#### 【0050】

上記反応の代表的な手法としては、上記ジアミン成分を有機溶媒に溶解し、その後、上記酸二無水物成分を添加して、ポリアミド酸が溶解してなる溶液（以下、ポリアミド酸溶液と記載する）を得る方法が挙げられる。なお、ここで「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解した状態、及び、溶質が溶媒中に均一に分散又は拡散して、実質的に溶解している状態と同じ状態となる場合を含むものとする。

#### 【0051】

なお、上記ジアミン成分及び酸二無水物成分の添加順序は上記に限定されるものではなく、当業者であれば、その添加方法を適宜変更・修正・改変することができる。すなわち、例えば、上記添加方法は、酸二無水物成分を有機溶媒に溶解又は拡散させ、その後、ジアミン成分を加えて、ポリアミド酸溶液とする方法であってもよい。あるいは、まず、有機溶媒中に適量のジアミン成分を加え、続いて、ジアミン成分中のジアミンに対して過剰となる酸二無水物を含む酸二無水物

成分を加え、該酸二無水物の過剰量に相当する量のジアミンを含むジアミン成分を添加して、ポリアミド酸溶液とする方法であってもよい。

#### 【0052】

上記酸二無水物とジアミンとの反応（ポリアミド酸の合成反応）の温度条件は、該酸二無水物とジアミンとを重合させることができれば特に限定されないが、80℃以下であることが好ましく、より好ましくは0～50℃の範囲内がよい。また、反応時間は、酸二無水物とジアミンとの重合反応を完了させることができれば特に限定されないが、30分～50時間の範囲内で任意に設定すればよい。

#### 【0053】

さらに、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する上記有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。しかしながら、上記ポリアミド酸の重合時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする、また、ポリイミド樹脂を製造する際に該ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする等の点から、ポリアミド酸に対して良溶媒であり、なるべく沸点の低い有機溶媒を選択することが製造工程上有利である。

#### 【0054】

具体的には、ポリアミド酸の合成反応に使用する上記有機溶媒として、ジメチルスルホキシドやジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミドやN，N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミドやN，N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドンやN-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒；ヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。さらに、必要に応じて、上記有機溶媒と、キシレン又はトルエン等の芳香族炭化水素と組み合わせて用いてもよい。

#### 【0055】

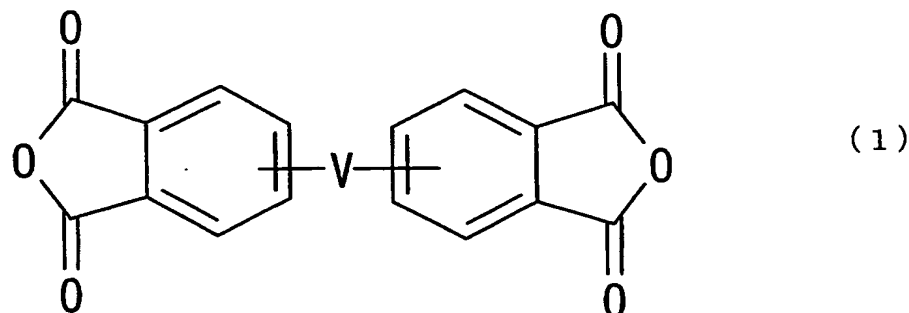
＜ポリアミド酸の製造に用いる酸二無水物成分＞

上記ポリアミド酸を合成するために用いられる酸二無水物成分に含まれる酸二

無水物としては、各種の有機溶媒に対する溶解性、耐熱性、後述する (B) フェノール樹脂成分及び (C) エポキシ樹脂成分との相溶性等を有するポリイミド樹脂が得られるものであれば特に限定されないが、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。具体的には、上記酸二無水物は、一般式 (1)

【0056】

【化7】



【0057】

(式中、Vは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-T-O-$ 、及び、 $-COO-T-OCO-$ からなる群より選択される2価基であり、Tは2価の有機基を表す) で表される構造を有するものが好ましい。

【0058】

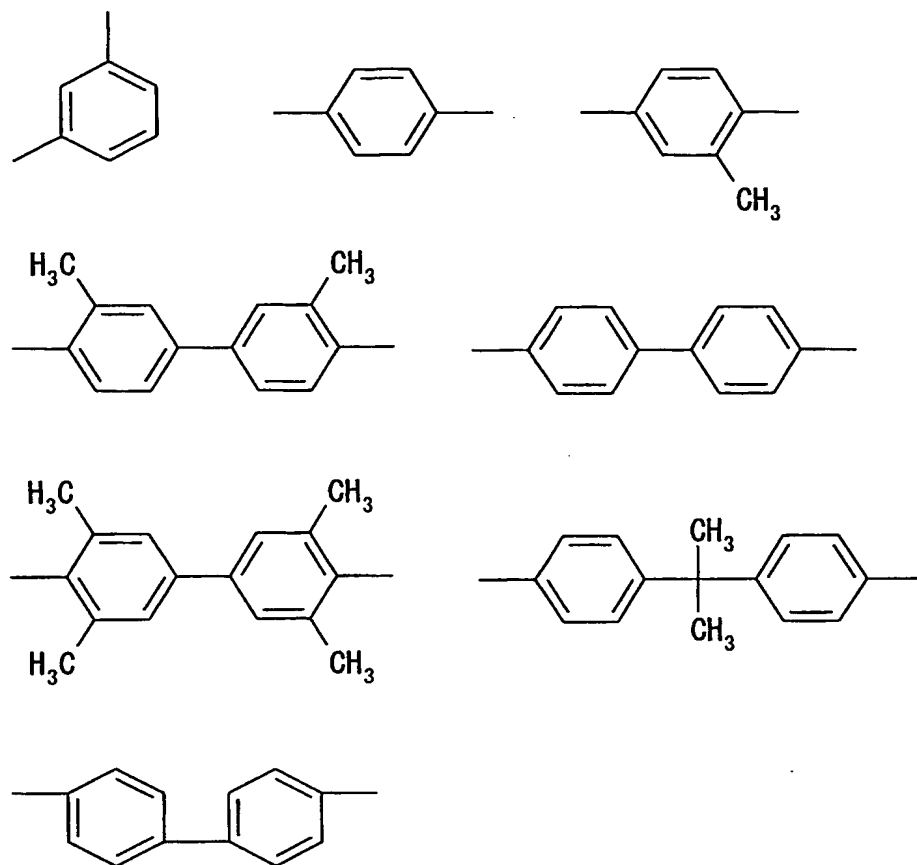
上記一般式 (1) にて表される酸二無水物のうち、特に、GHz帯域における誘電率や誘電正接が低く、耐熱性に優れた硬化樹脂を得るためには、上記一般式 (1) にて、Vが、 $-O-T-O-$ 、又は、 $-COO-T-OCO-$ であることが好ましい。

【0059】

ここで、上記Tは、下記一般式

【0060】

## 【化 8】

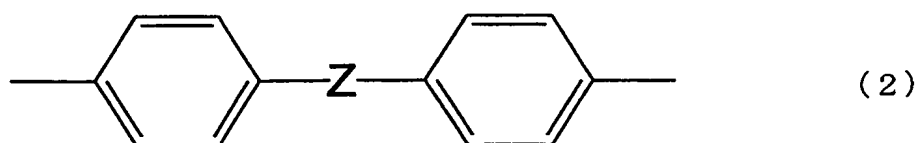


## 【0061】

からなる群より選択される 2 価基、及び、一般式 (2)

## 【0062】

## 【化 9】



## 【0063】

(式中、Z は、 $-\text{C}_Q\text{H}_{2Q}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、及び、 $-\text{S}-$  からなる群より選択される 2 価基であり、Q は 1 以上 5 以下の整数である) で表される構造を有する 2 価基であることが好ましい。

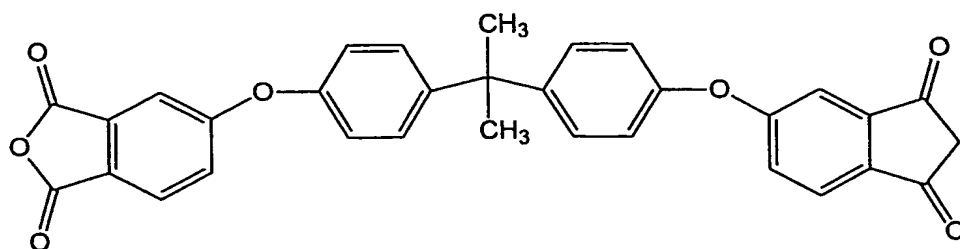
## 【0064】

このうち、各種の有機溶媒に対する溶解性、耐熱性、(B) フェノール樹脂成

分及び (C) エポキシ樹脂成分との相溶性、誘電特性等の諸特性をバランスよく備えたポリイミド樹脂が得られること、及び、入手しやすさ等の点から、酸二無水物として、下記一般式

【0065】

【化10】



【0066】

で表される 4, 4' - (4, 4' - イソプロピリデンジフェノキシ) ビスフタル酸二無水物を用いることが特に好ましい。

【0067】

ポリイミド樹脂を合成する場合には、上記一般式 (1) にて表される構造を有する上記各酸二無水物のうちの少なくとも 1 種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分を用いればよい。すなわち、酸二無水物成分には、上記にて説明した各酸二無水物のうち、1 種のみが含まれていてもよく、あるいは、2 種以上が任意の割合で組み合わせて含まれていてもよく、さらに、上記一般式 (1) で表される構造以外の構造を有する酸二無水物 (以下、その他の酸二無水物) が含まれていてもよい。

【0068】

上記一般式 (1) にて表される構造の酸二無水物の、酸二無水物成分中における含有量は、酸二無水物成分中の全酸二無水物のうちの 50 モル% 以上であることが好ましい。含有量が 50 モル% 以上であれば、各種の有機溶媒に対する溶解性、(B) フェノール樹脂成分及び (C) エポキシ樹脂成分との相溶性、誘電特性等に優れたポリイミド樹脂を得ることができる。

【0069】

上記酸二無水物成分に含まれる酸二無水物のうち、上記一般式 (1) で表され

る構造以外の構造を有する、その他の酸二無水物としては、特に限定されないが、上記一般式(1)で表される構造以外の構造を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

#### 【0070】

上記その他の酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物(1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン酸二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、p-フェニレンジフタル酸無水物等を挙げることができる。

#### 【0071】

上記その他の酸二無水物は、1種のみを用いてもよく、あるいは、2種以上を任意の割合で組み合わせて用いてもよい。

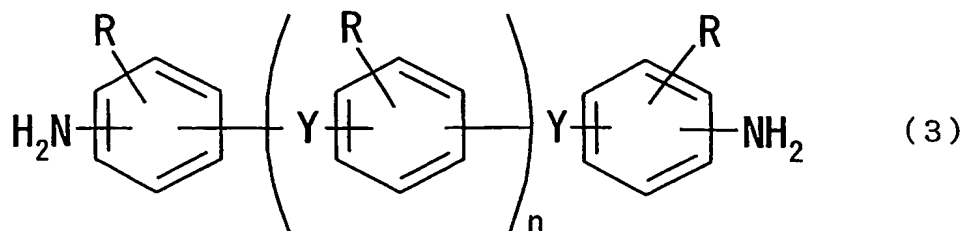
#### 【0072】

＜ポリアミド酸の製造に用いるジアミン成分＞

また、上記ポリアミド酸を合成するために用いられるジアミン成分に含まれるジアミンとしては、各種の有機溶媒に対する溶解性、耐熱性、半田耐熱性、PCT耐性、低吸水性、熱可塑性等に優れたポリイミド樹脂が得られるものであれば特に限定されないが、芳香族系ジアミンであることが好ましい。具体的には、上記ジアミンとして、一般式(3)

#### 【0073】

## 【化11】



## 【0074】

(式中、Yは、それぞれ独立して、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、及び、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ からなる群より選択される2価基、又は、直接結合を表し、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、又は、炭素数1～4のアルキル基を表し、m、nは、それぞれ独立して1以上5以下の整数である)で表される構造を有するものが好ましい。ここで、直接結合とは、2つのベンゼン環のそれぞれに含まれる炭素が直接結合することによって、2つのベンゼン環が結合していることをいう。

## 【0075】

上記一般式(3)にて表される構造を有するジアミンとしては、例えば、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン等のビス[(アミノフェノキシ)フェニル]アルカン類；2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等のビス[(アミノフェノキシ)フェニル]フルオロアルカン類；1,3-ビス(3-アミノフェ



ノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル等のビス (アミノフェノキシ) ベンゼン系化合物類; ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン等のビス (アミノフェノキシ) ケトン系化合物類; ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド等のビス [(アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド系化合物類; ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン等のビス [(アミノフェノキシ) フェニル] スルホン系化合物; ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル等のビス [(アミノフェノキシ) フェニル] エーテル系化合物類; 1, 4-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン等のビス [(アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン系化合物類; 4, 4'-ビス [3-(4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [3-(3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル等のビス [(アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル系化合物類; 4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物類; 4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、ビス [4-{4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ} フェニル] スルホン等の (フェノキシ) フェニルスルホン系化合物類; 1, 4-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン等のビス [(アミノフェノキシ) ジメチルベンゼン] ベンゼン系化合物類等が挙げられる。

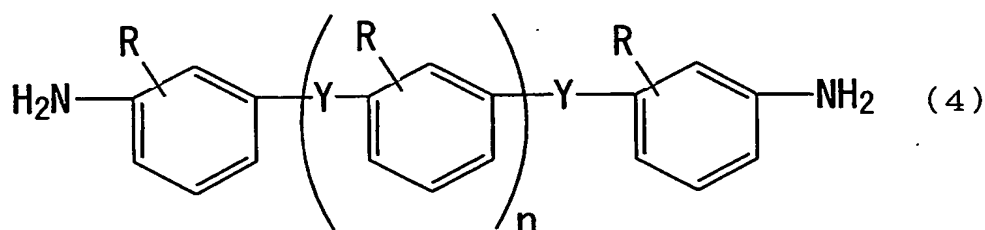
#### 【0076】

上記一般式 (3) にて表される構造を有するジアミンのうち、メタ位にアミノ基を有するジアミンがより好ましい。メタ位にアミノ基を有するジアミンを用い

れば、パラ位にアミノ基を有するジアミンを用いた場合よりも、さらに各種の有機溶媒に対する溶解性に優れたポリイミド樹脂を得ることができる。メタ位にアミノ基を有するジアミンは、一般式(4)

【0077】

【化12】



【0078】

(式中、Yは、それぞれ独立して、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_m-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、及び、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ からなる群より選択される2価基、又は、直接結合を表し、Rは、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、又は、炭素数1~4のアルキル基を表し、m、nは、それぞれ独立して1以上5以下の整数である)で表される構造を有する。

【0079】

上記一般式(4)にて表される構造を有するジアミンとしては、上記したジアミンのうち、1, 1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1, 4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベ

ンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、4, 4'-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル等を挙げることができる。このうち、特に、1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンを用いることが好ましい。該1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンを用いれば、各種の有機溶媒に対する溶解性、半田耐熱性、PCT耐性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することが可能になる。

#### 【0080】

あるいは、ジアミン成分に含まれるジアミンとしては、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンであってもよい。水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンを用いてポリアミド酸を製造して、ポリイミド樹脂を得れば、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0081】

ポリイミド樹脂に水酸基及び／又はカルボキシル基が導入されていると、後述する (C) エポキシ樹脂成分の硬化を促進することができる。従って、後述する (C) エポキシ樹脂成分の熱硬化を低温又は短時間で行うことが可能になる。さらに、(C) エポキシ樹脂成分は、水酸基及び／又はカルボキシル基と反応するので、ポリイミド樹脂同士が (C) エポキシ樹脂成分に含まれるエポキシ樹脂を介して架橋される。従って、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を得るために、上記ジアミンとして、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンを用いれば、耐熱性、半田耐熱性、PCT耐性等にさらに優れた熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0082】

水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンとしては、水酸基及び／又はカルボキシル基を有していれば特に限定されない。例えば、2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール系化合物；3, 3'-ジヒドロキシー-4, 4'-ジアミノビフェニル等のジアミノビフェニル系化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒ

ドロキシビフェニル系化合物；3，3'-ジアミノ-4，4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2，2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2，2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2，2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4，4'-ジアミノ-2，2'，5，5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類；3，3'-ジアミノ-4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノ-2，2'，5，5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル系化合物；3，3'-ジアミノ-4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'-ジアミノ-2，2'，5，5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン系化合物；2，2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン類；4，4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル系化合物；2，2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン系化合物；3，5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類；3，3'-ジアミノ-4，4'-ジカルボキシビフェニル、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジカルボキシビフェニル、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジカルボキシビフェニル、4，4'-ジアミノ-2，2'，5，5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル系化合物；3，3'-ジアミノ-4，4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-3，3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4，4'-ジアミノ-2，2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2，2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2，2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]

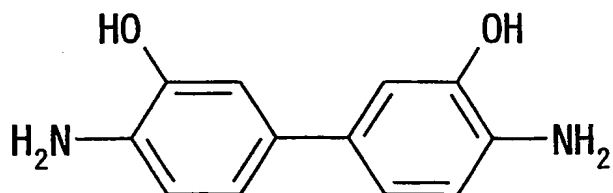
ル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル系化合物; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン系化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン類; 4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル系化合物; 2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン系化合物等を挙げることができる。

## 【0083】

上記のうち、良好な半田耐熱性やPCT耐性を得るためには、上記水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンとして、下記式

## 【0084】

## 【化13】



## 【0085】

で表される3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることが特に好ましい。

## 【0086】

ポリイミド樹脂を合成する場合には、少なくとも1種の上記一般式(3)にて表される構造を有するジアミン、及び／又は、少なくとも1種の水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンを含んでなるジアミン成分を用いることが好ましい。

## 【0087】

ジアミン成分に上記一般式(3)にて表される構造を有するジアミンが含まれる場合には、該ジアミン(一般式(3))が、ジアミン成分中の全ジアミンのうちの60モル%以上99モル%以下となるように含有することが好ましい。また、ジアミン成分に水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンが含まれる場合には、該ジアミン(水酸基及び／又はカルボキシル基を有する)が、ジアミン成分中の全ジアミンのうちの1モル%以上40モル%以下となるように含有することが好ましい。

## 【0088】

より好ましくは、上記ジアミン成分は、少なくとも1種の上記一般式(3)にて表される構造を有するジアミンと、少なくとも1種の水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンとを含んでいるとよい。特に、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンとして、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルを用いることが最も好ましい。これにより、より優れた半田耐熱性やPCT耐性を得ることができる。

## 【0089】

ジアミン成分に含まれる各ジアミンは、それぞれ任意の割合で組み合わせればよいが、一般式(3)にて表される構造を有するジアミンのジアミン成分中における含有量が、全ジアミンのうちの60モル%以上99モル%以上であって、かつ、少なくとも1種の水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンのジアミン成分中における含有量が、全ジアミンのうちの1モル%以上40モル%以下であることが好ましい。上記一般式(3)にて表される構造を有するジアミンと、水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミンとの含有量が、上記範囲から逸脱すると、該ジアミンを用いて得られるポリイミド樹脂の、各種の有機溶媒

に対する溶解性、半田耐熱性、PCT耐性が損なわれる傾向にある。

#### 【0090】

また、ジアミン成分には、上記したジアミン（一般式（3）で表される構造を有するジアミン、及び水酸基及び／又はカルボキシル基を有するジアミン）以外のジアミン（以下、その他のジアミン）が含まれていてもよい。上記ジアミン成分に含まれるその他のジアミンとしては、特に限定されないが、芳香族系ジアミンが好ましい。

#### 【0091】

上記芳香族系ジアミンとしては、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、*p*-アミノベンジルアミン、ビス（3-アミノフェニル）スルフィド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（3-アミノフェニル）スルホキシド、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホキシド、ビス（3-アミノフェニル）スルホン、（3-アミノフェニル）（4-アミノフェニル）スルホン、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホキシド、ビス〔4-（アミノフェノキシ）フェニル〕スルホキシド等を挙げることができる。

#### 【0092】

上記その他のジアミンは、1種又は2種以上を組み合わせて用いればよく、ジアミン成分中における含有量が、全ジアミンのうちの10モル%未満であることが好ましい。

#### 【0093】

<ポリアミド酸のイミド化>

上記ポリアミド酸を含んでなるポリアミド酸溶液を用いて、可溶性ポリイミド

樹脂を得るために、上記ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。イミド化は、例えば、熱的手法又は化学的手法により、上記ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。上記熱的手法とは、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する方法であり、上記化学的手法とは、脱水剤を用いて脱水する方法である。これらの手法の他、減圧下で加熱処理を行って、ポリアミド酸をイミド化する方法もある。以下、上記各手法について説明する。

#### 【0094】

熱的手法による脱水閉環としては、例えば、上記ポリアミド酸溶液の加熱処理によって、イミド化反応を進行させ、同時に溶媒を蒸発させる等の方法を挙げることができる。この熱的手法により、固形のポリイミド樹脂を得ることができる。なお、上記加熱処理の条件は特に限定されないが、300℃以下の温度で、約5分～20分間の範囲の時間で加熱を行うことが好ましい。

#### 【0095】

一方、化学的手法による脱水閉環としては、例えば、上記ポリアミド酸溶液に、化学量論量以上の脱水剤と触媒とを加えることによって、脱水反応及び有機溶媒の蒸発を行う方法を挙げることができる。この化学的手法により、固形のポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0096】

上記脱水剤としては、無水酢酸等の脂肪族酸無水物；無水安息香酸等の芳香族酸無水物；N，N'－ジシクロヘキシルカルボジイミド、N，N'－ジイソプロピルカルボジイミド等のカルボジイミド類等を挙げることができる。また、上記触媒としては、トリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類；ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類；ピリジン、 $\alpha$ －ピコリン、 $\beta$ －ピコリン、 $\gamma$ －ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類等を挙げることができる。

#### 【0097】

なお、化学的手法による脱水閉環を行う際の温度条件は、100℃以下であることが好ましく、反応時間は、約1分～50時間の範囲内で行うことが好ましい。また、有機溶媒の蒸発は、200℃以下の温度で、約5分～120分間の範囲の時間で行うことが好ましい。



## 【0098】

なお、上記の熱的手法及び化学的手法では、溶媒を蒸発させる方法について説明したが、溶媒を蒸発させない方法もある。具体的には、上記熱的手法又は化学的手法によって得られるポリイミド樹脂溶液を、貧溶媒中に加え、ポリイミド樹脂を析出させるとともに、未反応のモノマー（酸二無水物・ジアミン）を除去して精製・乾燥することにより、固形のポリイミド樹脂を得る方法である。上記貧溶媒としては、ポリイミド樹脂溶液の溶媒とは良好に混合するが、ポリイミド樹脂は溶解しにくい性質の溶媒であれば特に限定されず、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ（登録商標）、メチルエチルケトン等を挙げることができる。

## 【0099】

さらに、減圧下で加熱処理を行って、ポリアミド酸をイミド化する方法では、加熱条件を80℃～400℃とすればよいが、効率よくイミド化及び脱水を行うためには、100℃以上とすることがより好ましく、120℃以上とすることがさらに好ましい。なお、加熱処理における最高温度は、ポリイミド樹脂の熱分解温度以下とすることが好ましく、通常、イミド化の完結温度である約250℃から350℃の温度範囲内に設定される。また、圧力条件は、低圧であることが好ましく、具体的には、0.001気圧～0.9気圧の範囲内であることが好ましく、0.001気圧～0.8気圧であることがより好ましく、0.001気圧～0.7気圧であることがさらに好ましい。

## 【0100】

上記減圧下で加熱処理を行ってポリアミド酸をイミド化する方法によれば、イミド化によって生成する水を積極的に系外に除去することができるので、ポリアミド酸の加水分解を抑制することができる。その結果、高分子量のポリイミド樹脂を得ることができる。さらに、該方法を用いれば、ポリアミド酸の原料である酸二無水物中に不純物として存在する、片側開環物又は両側開環物を閉環させることができるので、ポリイミド樹脂の分子量をより一層向上することができる。

## 【0101】

(B) フェノール樹脂

次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれるフェノール樹脂について説明する。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも1種のフェノール樹脂を含んでなる(B)フェノール樹脂成分を含有することにより、熱硬化性樹脂組成物に可塑性を付与するとともに、熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂に対して耐熱性を付与する。また、上記フェノール樹脂によって、熱硬化性樹脂組成物を硬化させる場合に、後述する(C)エポキシ樹脂成分を効率よく硬化させることが可能になる。

#### 【0102】

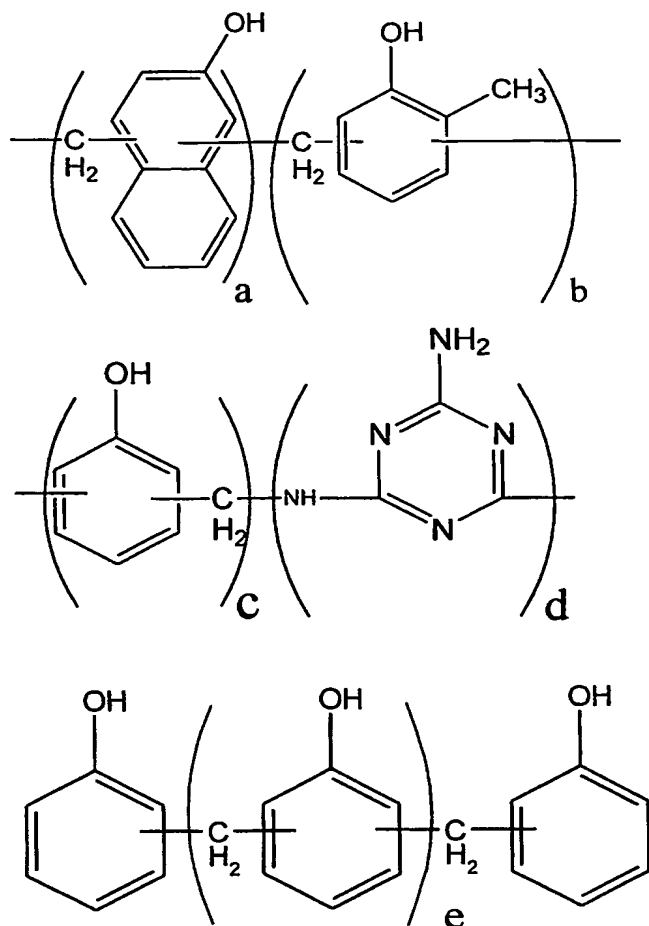
フェノール樹脂は、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック型フェノール樹脂、クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂、ビフェノールクレゾールノボラック型フェノール樹脂、クレゾールメラミン共重合型フェノール樹脂、ナフトール／クレゾール共重合型フェノール樹脂等が挙げられる。上記各フェノール樹脂のうち、分子鎖中に少なくとも芳香環または／及び脂肪族環を1つ以上有するフェノール樹脂を用いることが好ましい。これにより、(A)ポリイミド樹脂成分や(C)エポキシ樹脂成分との相溶性を得ることができ、また、熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂に優れた耐熱性を付与することができる。

#### 【0103】

分子鎖中に少なくとも芳香環または／及び脂肪族環を1つ以上有するフェノール樹脂としては、特に、

#### 【0104】

## 【化14】



## 【0105】

(式中、a, b, c, d, eは、1以上10以下の整数を表す) にて表される構造を有する化合物群から選択される少なくとも1種のフェノール樹脂が好ましい。

## 【0106】

上記フェノール樹脂のうち、1種又は2種以上を任意の割合で組み合わせて用いればよい。

## 【0107】

上記フェノール樹脂は、水酸基価(水酸基当量ともいう)の下限値が90以上であることが好ましく、95以上であることがより好ましく、100以上であることが最も好ましい。また、上記フェノール樹脂の水酸基価の上限値は、300以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましく、150以下

であることが最も好ましい。

#### 【0108】

上記フェノール樹脂の水酸基価が90未満であると、熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂中の極性基が多くなるため、誘電特性が損なわれる。すなわち、硬化樹脂の誘電率や誘電正接が高くなってしまう。一方、水酸基価が200を超えると、硬化樹脂中の架橋密度が低下するので、耐熱性が損なわれてしまう。

#### 【0109】

##### (C) エポキシ樹脂成分

次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂について説明する。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、少なくとも1種のエポキシ樹脂を含んでなる(C) エポキシ樹脂成分を含有することにより、熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂に対して、耐熱性や絶縁性を付与するとともに、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与することができる。

#### 【0110】

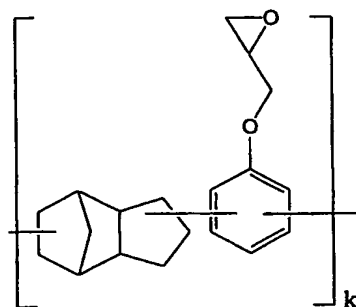
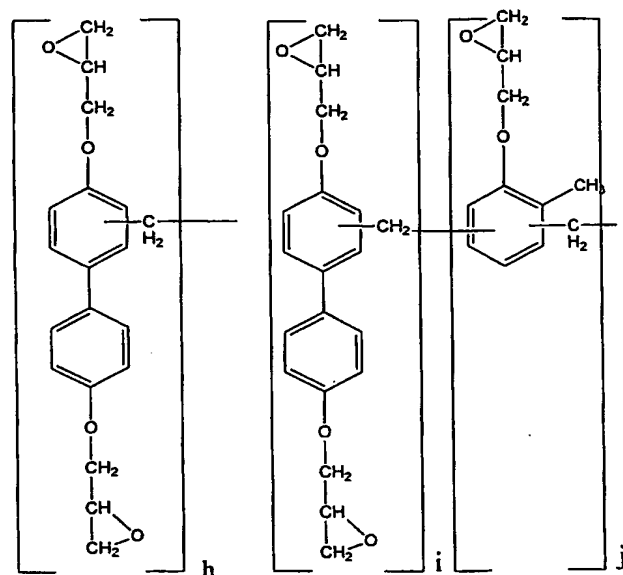
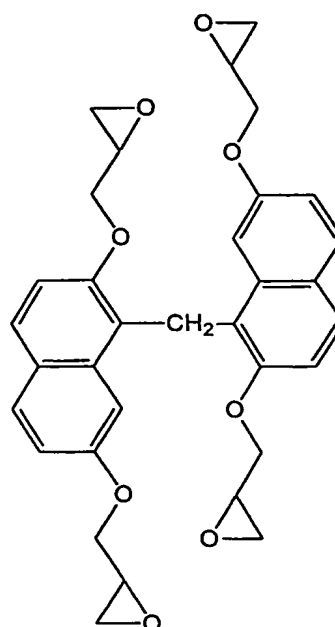
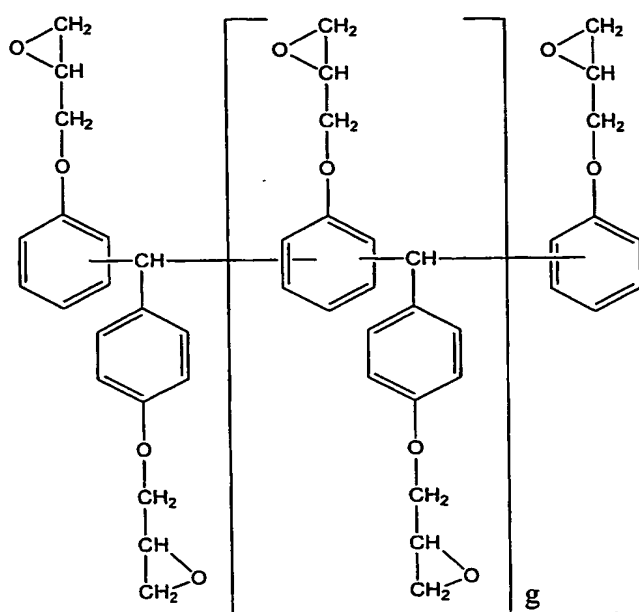
上記エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリシロキサン等のエポキシ樹脂類や、それらのハロゲン化エポキシ樹脂を挙げることができる。

#### 【0111】

上記のエポキシ樹脂のうち、分子鎖中に少なくとも1つの芳香環及び／又は脂肪族環を有するエポキシ樹脂が好ましい。該エポキシ樹脂は、入手しやすく、(A) ポリイミド樹脂成分や(B) フェノール樹脂成分との相溶性に優れており、また、上記硬化樹脂に対して優れた耐熱性や絶縁性を付与することができる。分子鎖中に少なくとも1つの芳香環及び／又は脂肪族環を有する上記エポキシ樹脂としては、特に、下記一般式

【0112】

【化15】



【0113】

(式中、g, h, i, j, kは、1以上10以下の整数を表す) にて表される構造を有する化合物群から選択される少なくとも1種のエポキシ樹脂であることが好ましい。

## 【0114】

なお、熱硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ樹脂は、信頼性の高い電気絶縁性を得る前に、高純度のエポキシ樹脂を用いることが好ましい。すなわち、エポキシ樹脂中に含まれるハロゲンやアルカリ金属の含有濃度は、120℃、2気圧の条件下で抽出した場合に、25ppm以下であることが好ましく、15ppm以下であることがより好ましい。ハロゲンやアルカリ金属の含有濃度が25ppmよりも高くなると、熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂の電気絶縁性の信頼性が損なわれてしまう。

## 【0115】

上記エポキシ樹脂は、エポキシ価（エポキシ当量ともいう）の下限値が150以上であることが好ましく、170以上であることがより好ましく、190以上であることが最も好ましい。また、上記エポキシ樹脂のエポキシ価の上限値は、700以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、300以下であることが最も好ましい。

## 【0116】

上記エポキシ樹脂のエポキシ価が150未満であると、熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂中の極性基が多くなるため、誘電特性が損なわれる。すなわち、硬化樹脂の誘電率や誘電正接が高くなってしまう。一方、エポキシ価が700を超えると、硬化樹脂中の架橋密度が低下するので、耐熱性が損なわれてしまう。

## 【0117】

## (D) その他の成分

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、(B) フェノール樹脂成分以外の(C) エポキシ樹脂成分の硬化剤や、(C) エポキシ樹脂成分と硬化剤との反応を促進するための硬化促進剤、熱硬化成分等が含まれていてもよい。

## 【0118】

上記硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、1,5-ジアミノナフタレン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニ

レンジアミン、2, 6-ジクロロ-1, 4-ベンゼンジアミン、1, 3-ジ(p-アミノフェニル)プロパン、m-キシレンジアミン等の芳香族ジアミン系化合物；エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン系化合物；ポリアミノアミド系化合物、ドデシル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物等の脂肪族酸無水物；ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式酸無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート等の芳香族酸無水物；アミノ樹脂類、ユリア樹脂類、メラミン樹脂類、ジシアンジアミド、ジヒドラジン化合物類、イミダゾール化合物類、ルイス酸、及びプレンステッド酸塩類、ポリメルカプタン化合物類、イソシアネートおよびブロックイソシアネート化合物類、等を挙げることができる。

#### 【0119】

上記硬化剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いればよく、全エポキシ樹脂100重量部に対して、1重量部～100重量部の範囲内で用いることが好ましい。

#### 【0120】

また、上記硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；3級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物；1, 8-ジアザ-ビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物；イミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物；2-メチルイミダゾリン

、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリン等のイミダゾリン系化合物等を挙げることができる。

#### 【0121】

上記硬化促進剤は、1種又は2種以上を組み合わせて用いればよく、全エポキシ樹脂100重量部に対して、0.01重量部～10重量部の範囲内で用いることが好ましい。

#### 【0122】

さらに、上記熱硬化成分は、熱硬化性樹脂組成物又は該熱硬化性樹脂組成物の硬化樹脂の、接着性や耐熱性、加工性等の諸特性を改善するために、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂；高分子鎖の側鎖または末端にアリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子等を用いることができる。上記熱硬化性成分は、1種又は2種以上を適宜組み合わせて用いればよい。

#### 【0123】

なお、上記硬化剤、硬化促進剤、熱硬化成分は、熱硬化性樹脂組成物が硬化してなる硬化樹脂の誘電特性を損なわない範囲で、熱硬化性樹脂組成物に含有させることが好ましい。

#### 【0124】

次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物の使用態様について説明するが、以下の説明に限定されるものではない。

#### 【0125】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、適当な溶媒に添加して攪拌することによって、樹脂溶液として用いることができる。あるいは、該樹脂溶液は、熱硬化性樹脂組成物の各成分を適当な溶媒に溶解してなる各成分毎の溶液を混合することによっても得ることができる。



## 【0126】

樹脂溶液に用いることができる溶媒としては、熱硬化性樹脂組成物又は該熱硬化性樹脂組成物の各成分を溶解し得る溶媒であれば限定されないが、沸点が150℃以下であることが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、トリグリム、ジエチレングリコール、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等の鎖状エーテル等のエーテル類が好ましく用いられる。また、上記エーテル類に、トルエン、キシレン類、グリコール類、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、環状シロキサン、鎖状シロキサン等を混合した混合溶媒も好ましく用いることができる。

## 【0127】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、あらかじめシート状に成形加工しておくことによって、樹脂シートとして用いることができる。具体的には、熱硬化性樹脂組成物のみからなる単層シート、フィルム基材の片面あるいは両面に上記熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を設けてなる2層シート又は3層シート、フィルム基材と熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を交互に積層した多層シート等の積層体を挙げることができる。

## 【0128】

上記樹脂シートは、上記した樹脂溶液を支持体表面に流延又は塗布し、該流延又は塗布した樹脂溶液を乾燥させることによって、フィルム状に成形することができる。このフィルム状の熱硬化性樹脂組成物は、半硬化状態（Bステージ状態）にある。従って、半硬化状態のフィルム状の熱硬化性樹脂組成物を、上記支持体から剥離すれば、上記単層シートを得ることができる。また、上記積層体は、上記フィルム基材の表面に、上記樹脂溶液を流延又は塗布し、該樹脂溶液を乾燥させる操作を繰り返すことによって、製造することができる。

## 【0129】

上記フィルム基材として、銅やアルミニウム等の金属を用いれば、金属付き積層体を得ることもできる。すなわち、金属付き積層体は、少なくとも1つの熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層と、少なくとも1つの金属層とを含む積層体であ

る。なお、樹脂層は、金属層の片面にのみ設けてもよく、あるいは、金属層と樹脂層とを交互に積層させてもよい。

#### 【0130】

上記金属付き積層体は、上記したように、樹脂溶液を金属層表面に流延又は塗布して、該樹脂溶液を乾燥することによって製造することもできるが、上記した樹脂シートに、金属箔と樹脂シートとを張り合わせる、あるいは、化学めっきやスパッタリング等により、金属層を形成することによって製造することもできる。

#### 【0131】

さらに、上記金属層が、回路基板の導体として用いることができる金属であれば、上記金属付き積層体の金属層に、ドライフィルムレジストや液状のレジスト等を用いて金属エッチング等を行って、所望のパターンの回路（以下、パターン回路）を形成することもできる。従って、上記金属付き積層体の金属層にパターン回路を形成し、本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を設ければ、フレキシブルプリント配線基板やビルドアップ回路基板等の回路基板として用いることが可能になる。

#### 【0132】

パターン回路が形成された金属層に対しては、樹脂層として、上記した半硬化状態の樹脂シートを用いてもよい。本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いてなる半硬化状態の樹脂シートは、適度な流動性を有しているため、熱プレス処理、ラミネート処理（熱ラミネート処理）、熱ロールラミネート処理等の熱圧着処理を行う場合にパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。これにより、金属層と樹脂層とが貼り合わせられる。

#### 【0133】

上記熱圧着処理における処理温度は、50℃以上200℃以下であることが好ましく、60℃以上180℃以下であることがより好ましく、特に80℃以上130℃以下であることが好ましい。上記処理温度が200℃を超えると、熱圧着処理時に、樹脂層が硬化してしまう可能性がある。一方、上記処理温度が50℃未満であると、樹脂層の流動性が低く、パターン回路を埋め込むことが困難とな

る。

#### 【0134】

上記パターン回路上に設けられる樹脂層は、パターン回路を保護する保護材料あるいは、多層の回路基板での層間絶縁材料となる。そのため、パターン回路を埋め込んだ後、露光処理、加熱キュア等を行うことによって、完全に硬化させることが好ましい。

#### 【0135】

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化させる場合には、(C) エポキシ樹脂成分の硬化反応を十分に進行させるために、金属層と樹脂層とを貼り合せた後に、ポスト加熱処理を実施することが好ましい。ポスト加熱処理の条件は特に限定されないが、150℃以上200℃以下の範囲内の温度条件下、10分以上、3時間以下の加熱処理を行うことが好ましい。

#### 【0136】

上記の他、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、ワニスとして、例えば、ガラス布、ガラスマット、芳香族ポリアミド繊維布、芳香族ポリアミド繊維マット等の各種繊維に含浸させることもできる。上記繊維に含浸してなる上記熱硬化性樹脂組成物を半硬化させれば、繊維強化型樹脂シートを得ることができる。

#### 【0137】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。当業者であれば、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更や修正及び改変を行うことが可能である。

#### 【0138】

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる樹脂シートの流動性、積層性、揮発成分量の算出、また、該樹脂シートを加熱硬化してなる硬化樹脂シートの誘電特性及びガラス転移温度は、以下のように測定し、評価した。

#### 【0139】

##### 〔流動性〕

剪断モードの動的粘弾性測定装置 (CVO、Bohling社製) を用い、加

熱硬化前の樹脂シートについて、下記の条件で複素粘度 (Pa・S) を測定した。各樹脂シートの複素粘度の評価は、測定温度範囲内での最も小さい複素粘度で行った。

#### 【0140】

測定周波数：1 Hz

昇温速度：3.5℃/分

測定試料：直径3 mmの円形状の樹脂シート

#### 〔積層性〕

高さが18  $\mu$ m、回路幅が50  $\mu$ m、回路間距離が50  $\mu$ mにて形成された回路を有するガラスエポキシ基板FR-4 (MCL-E-67、日立化成工業(株)社製；銅箔の厚さ12  $\mu$ m、全体の厚さ1.2 mm)の回路形成面と銅箔 (BHY22BT、ジャパンエナジー社製)の光沢面とに接するように、樹脂シート (50  $\mu$ mの厚み)を挟み込み、温度180℃、圧力3 MPaの条件下で1時間の加熱加圧を行って積層体を得た。得られた積層体の銅箔を塩化鉄(III)-塩酸溶液で化学的に除去して露出した樹脂シート表面を、光学顕微鏡(倍率50倍)を用いて目視によって観察し、回路間の泡のかみ込みの有無を確認した。

#### 【0141】

回路間の泡のかみ込みが確認されなかった場合の積層性を合格(○)とし、泡のかみ込み確認がされた場合の積層性を不合格(×)として評価を行った。

#### 【0142】

#### 〔樹脂シート中の揮発成分量の算出〕

質量分析装置(TGA50、島津製作所社製)を用い、樹脂シートを試料容器に入れて、下記条件にて重量変化を測定し、100℃~300℃の範囲で減少した重量を、重量変化前の樹脂シートの重量に対する割合で算出し、揮発成分量とした。

#### 【0143】

測定温度範囲：15℃~350℃

昇温速度：20℃/分

測定雰囲気：窒素、流量50 mL/分

試料容器 : アルミニウム製

〔誘電特性〕

空洞共振器摂動法複素誘電率評価装置（商品名、関東電子応用開発社製）を用い、下記条件にて、硬化樹脂シートの誘電率及び誘電正接を測定した。

【0144】

測定周波数：3 GHz、5 GHz、10 GHz、

測定温度 : 22℃～24℃

測定湿度 : 45%～55%

測定試料 : 上記測定温度・測定湿度条件下で、24時間放置した樹脂シート

〔ガラス転移温度〕

DMS-200（セイコー電子工業社製）を用い、測定長（測定治具間隔）を20mmとして、下記の条件下で、硬化樹脂シートの貯蔵弾性率（ $\epsilon'$ ）の測定を行い、該貯蔵弾性率（ $\epsilon'$ ）の変曲点をガラス転移温度（℃）とした。

【0145】

測定雰囲気：乾燥空気雰囲気下、

測定温度 : 20℃～400℃

測定試料 : 幅9mm、長さ40mmにスリットした硬化樹脂シート

〔ポリイミド樹脂の合成例〕

容量2000mlのガラス製フラスコに、ジメチルホルムアミド（以下、DMF）に0.95当量の1,3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（以下、APB）及び0.05当量の3,3'-ジヒドロキシー-4,4'-ジアミノビフェニル（和歌山精化社製）を入れ、窒素雰囲気下で攪拌して溶解させて、DMF溶液とした。続いて、フラスコ内を窒素雰囲気下で、DMF溶液を氷水で冷却しながら攪拌し、1当量の4,4'-（4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ）ビスフタル酸無水物（以下、IPBP）を添加し、更に3時間攪拌し、ポリイミド酸溶液を得た。なお、上記DMFの使用量は、APB、3,3'-ジヒドロキシー-4,4'-ジアミノビフェニル及びIPBPのモノマーの仕込み濃度が30重量%となるようにした。

【0146】

上記ポリアミド酸溶液 300 g をフッ素樹脂でコートしたバットに移し、真空オーブンにて、200℃、5 mmHg（約 0.007 気圧、約 5.65 hPa）の圧力の条件下で、3 時間減圧加熱することによって、ポリイミド樹脂を得た。

#### 【0147】

##### 〔実施例 1〕

上記にて得たポリイミド樹脂（PI）と、エポキシ樹脂（EP）であるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（HP7200、エポキシ価＝277 g/eq、大日本インキ化学工業（株）社製）と、フェノール樹脂（PH）であるナフトール／クレゾール共重合型フェノール樹脂（NC30、水酸基価＝126 g/eq、群栄化学（株）社製）11 g と、硬化促進剤（CA）として 2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成社製；表 1 中、2E4MZ）とを、表 1 に示す配合で、ジオキソランに溶解し樹脂溶液を得た。

#### 【0148】

得られた樹脂溶液を、支持体である 125 μm 厚の PET フィルム（商品名セラピール HP、東洋メタライジング社製）の表面上に流延した。その後、熱風オーブンにて 60℃、80℃、100℃、120℃、140℃ の温度で、各 3 分ずつ加熱乾燥させて、PET フィルムをフィルム基材とする 2 層シートを得た。該 2 層シートから、PET フィルムを剥離除去し、単層の樹脂シートを得た。得られた単層の樹脂シート（加熱硬化前）の厚みは 50 μm であった。得られた樹脂シート（加熱硬化前）の樹脂流動性、積層性、揮発分量を、上記の評価法で評価した。その結果を表 2 に示す。

#### 【0149】

更に、18 μm の圧延銅箔（BHY-22B-T、ジャパンエナジー社製）を用いて、該圧延銅箔の銅箔粗化面にて接するように上記樹脂シートを挟み込み、温度 180℃、圧力 3 MPa の条件で 1 時間加熱加圧した後、銅箔積層体（単層樹脂シートを圧延銅箔で挟持した構成）を得た。得られた銅箔積層体の銅箔をエッチングにより除去し硬化樹脂シートを得た。得られた硬化樹脂シートの誘電特性及びガラス転移温度を測定した。その結果を表 3 に示す。

#### 【0150】

## 〔実施例 2 ～ 4〕

表 1 に示すポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硬化促進剤を、表 1 に示す比率で混合した以外は、実施例 1 と同様の手法で、樹脂シート（加熱硬化前）、該樹脂シートを硬化させてなる硬化樹脂シートを得た。なお、表 1 中、157S65（ジャパンエポキシレジン（株）社製）は、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂であり、EXA4701（大日本インキ化学工業（株）社製）は、ナフタレン型エポキシ樹脂である。また、PS6492（群栄化学工業（株）社製）は、クレゾールメラミン共重合型フェノール樹脂であり、PSM4324（群栄化学工業（株）社製）は、フェノールノボラック型フェノール樹脂である。

## 【0151】

得られた樹脂シートについて、流動性、積層性、揮発分量を評価し、硬化樹脂シートについて、誘電特性、ガラス転移温度を評価した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

## 【0152】

## 〔比較例 1・2〕

上記にて得たポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硬化促進剤を、表 1 に示す比率で混合した以外は、実施例 1 と同様の手法で、樹脂シート（加熱硬化前）、該樹脂シートを硬化させてなる硬化樹脂シートを得た。樹脂シートについて、流動性、積層性、揮発分量を評価し、硬化樹脂シートについて、誘電特性、ガラス転移温度を評価した。その結果を表 2 及び表 3 に示す。

## 【0153】

【表 1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
ポリイミド樹脂 (PI)						
使用量 (g)	65	30	50	50	20	70
エポキシ樹脂 (EP)						
種類	HP7200HH <sup>*1</sup>		157S65 <sup>*2</sup>	EXA4701 <sup>*1</sup>	HP7200HH <sup>*1</sup>	
分子量 (g/eq)	277	277	208	167	277	277
使用量 (g)	24	48	38	29	58	22
エポキシ基の モル数 (mol)	0.087	0.174	0.183	0.174	0.209	0.079
フェノール樹脂 (PH)						
種類 <sup>*3</sup>	NC30		PS6492	PSM4324	PSM4324	
分子量 (g/eq)	126	126	148	104	104	104
使用量 (g)	11	22	12	21	22	8
フェノール水酸基 のモル数 (mol)	0.087	0.174	0.081	0.202	0.212	0.077
硬化促進剤 (CA)						
種類	2E4MZ				2E4MZ	
使用量 (g)	0.24	0.48	0.04	0.3	0.6	0.2
配合比率						
PI/(PH+EP) [質量]	1.85	0.43	1.00	1.00	0.25	2.33
PH/EP [モル]	1.00	1.00	0.44	1.16	1.01	0.97

<sup>\*1</sup> HP7200HH, EXA4701: 大日本インキ化学 (株) 社製

<sup>\*2</sup> 157S65: ジャパンエポキシレジン (株) 社製

<sup>\*3</sup> フェノール樹脂 (NC30, PS6492, PSM4324)  
: 群栄化学工業 (株) 社製 )

【0154】



【表2】

		複素粘度 (Pa・S)	積層性	揮発成分量 (重量%)
実施例	1	$4.3 \times 10^3$	○	3.5
	2	$2.1 \times 10^3$	○	3.2
	3	$2.8 \times 10^3$	○	3.1
	4	$3.4 \times 10^3$	○	3.3
比較例	1	$1.0 \times 10^3$	○	2.8
	2	$2.0 \times 10^4$	×	3.6

【0155】

【表3】

		ガラス転移 温度 (°C)	誘電特性 (誘電率／誘電正接)		
			周波数：3GHz	周波数：5GHz	周波数：10GHz
実施 例	1	152	2.9／0.011	2.8／0.011	2.8／0.012
	2	159	3.1／0.017	3.1／0.017	3.1／0.017
	3	174	3.0／0.018	3.0／0.018	3.0／0.019
	4	149	3.1／0.018	3.1／0.019	3.1／0.020
比較 例	1	161	3.3／0.024	3.2／0.024	3.2／0.027
	2	151	3.0／0.012	3.0／0.012	2.9／0.013

【0156】

上記の結果から、(B) フェノール樹脂と (C) エポキシ樹脂との合計質量に対する上記 (A) ポリイミド樹脂の質量で表される質量混合比 (A) / [(B) + (C)] を、0.4以上2.0以下とする熱硬化性樹脂組成物を用いて樹脂シートを得ることにより、優れた流動性及び積層性を得ることができ、また、誘電特性に優れ、耐熱性や可塑性が良好なものとなり得るガラス転移温度の硬化樹脂シートを得ることができる。

【0157】

## 【発明の効果】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、以上のように、ポリイミド樹脂とフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを必須成分とし、ポリイミド樹脂に対して、エポキシ樹脂

及びフェノール樹脂を所定の比率にて混合してなるものである。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂とフェノール樹脂との混合比を所定の比率にて混合してなるものである。

【0158】

これにより、回路を埋め込むために必要な流動性、回路基板等の被着体に対する接着性、低温での接着を可能とする加工性や取扱性、熱膨張や熱分解に関する耐熱性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、熱硬化性樹脂組成物が硬化して得られる硬化樹脂のGHz帯域における誘電率及び誘電正接が、従来のポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とからなる樹脂組成物よりも遥かに低く、誘電特性にも優れた、熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【0159】

従って、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、従来の樹脂組成物に比べて、低温での接着が可能であり、加工性や取扱性に優れ、耐熱性や誘電特性にも優れているため、諸特性のバランスを備えてなる熱硬化性樹脂組成物を提供することができるという効果を奏する。

【0160】

それゆえ、GHz帯域での低誘電率や低誘電正接が要求されるフレキシブルプリント配線板やビルドアップ回路基板や、積層体の製造に好適に用いることができるという効果を奏する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 接着性、加工性、耐熱性に優れ、さらに、GHz帯域での誘電特性に優れた、熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなる積層体、回路基板を提供する。

【解決手段】 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)ポリイミド樹脂成分と、(B)フェノール樹脂成分と、(C)エポキシ樹脂成分とを、少なくとも含んでなる。(B)フェノール樹脂成分と(C)エポキシ樹脂成分との合計質量に対する上記(A)ポリイミド樹脂成分の質量で表される質量混合比(A) / [(B) + (C)] は、0.4以上2.0以下の範囲内である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 4 9 1 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社